



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 101 11 792.2

Anmeldetag: 12. März 2001

Anmelder/Inhaber: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT,
Leverkusen/DE

Bezeichnung: Neue Polyurethane und ihre Verwendung zur
Verdickung wässriger Systeme

IPC: C 08 G, C 09 D

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 24. Januar 2002
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Neue Polyurethane und ihre Verwendung zur Verdickung wässriger Systeme

Die Erfindung betrifft neue, als Verdickungsmittel für wässrige Systeme geeignete
5 hydrophil/hydrophobe wasserlösliche oder wasserdispergierbare Polyurethane, die
sich durch eine besonders effiziente Verdickungswirkung im high-shear-Bereich aus-
zeichnen, sowie ihre Verwendung zur Verdickung wässriger Systeme.

Verdickungsmittel auf Polyurethanbasis für wässrige Systeme werden in zahlreichen
10 Veröffentlichungen beschrieben (vgl. z. B. DE-A 1 444 243, DE-A 3 630 319, EP-A
0 031 777, EP-A 0 307 775, EP-A 0 495 373, US-A 4 079 028, US-A 4 155 892,
US-A 4 499 233 oder US-A 5 023 309).

Diesen Verdickungsmitteln des Standes der Technik gemeinsam ist das gleichzeitige
15 Vorliegen von (i) hydrophilen Segmenten in einer Menge von mindestens
50 Gew.-%, (ii) hydrophoben Segmenten in einer Menge von maximal 10 Gew.-%
und (iii) Urethangruppen. Unter "hydrophilen Segmenten" sind hierbei insbesondere
Polyetherketten mit mindestens 5 Kettengliedern zu verstehen, deren Alkylenoxid-
Einheiten zumindest zu 60 Mol-% aus Ethylenoxideinheiten bestehen. Unter "hydro-
20 phoben Segmenten" sind hierbei insbesondere Kohlenwasserstoff-Segmente mit
mindestens 6 Kohlenstoffatomen zu verstehen, die innerhalb der Kette, und/oder vor-
zugsweise endständig eingebaut sind.

Auch die nachstehend beschriebenen erfindungsgemäßen Verdickungsmittel ent-
25 sprechen vorzugsweise dieser Definition.

Diese Polyurethanverdicker eignen sich als Hilfsmittel für die Einstellung von rheo-
logischen Eigenschaften von wässrigen Systemen wie z. B. Auto- und Industrie-
lacken, Putz- und Anstrichfarben, Druck- und Textilfarben, Pigmentdruckpasten,
30 pharmazeutischen, kosmetischen Zubereitungen, Pflanzenschutzformulieren oder
Füllstoffdispersionen.

Obwohl die bekannten Polyurethanverdicker eine breite Anwendung finden, weisen sie für viele Anwendungsbereiche eine nicht ausreichende Wirksamkeit auf. Ein besonderes Problem beim Einsatz von Polyurethanverdickern liegt darin, dass sie nicht nur eine gute Wirkung im Bereich von niedrigen Schergeschwindigkeiten (was vor allem für das Absetzverhalten und den Verlauf von z. B. Farben wichtig ist) zeigen müssen, sondern auch bei hohen Schergeschwindigkeiten (high-shear-Bereich), die beim Auftragen der Zubereitungen z. B. mit Pinsel oder Rolle oder aber beim Verspritzen auftreten. Aus diesem Grunde werden nach dem Stand der Technik in der Regel zwei Grundtypen von Verdickern für den jeweiligen Bereich der Schergeschwindigkeiten in einer Zubereitung eingesetzt oder aber weitere Hilfsstoffe zugesetzt, wie z. B. Lösemittel zum Herabsetzen der low-shear-Viskosität. Gerade diese oft angewandte Maßnahme führt aber zur Erhöhung von flüchtigen bzw. migrationfähigen Anteilen in der Lackformulierung, was insbesondere aus Umweltschutzgründen bedenklich ist.

In der Vergangenheit wurden viele Versuche unternommen, um die Wirksamkeit der wässrigen Polyurethanverdicker zu verbessern, wie z. B. durch den Einbau von hydrophoben Segmenten in die Polymerkette des Verdickers oder durch den Einsatz von hydrophoben Seitenketten. Die steigenden Anforderungen im Markt führten jedoch in den letzten Jahren zum Wunsch nach noch weiter verbesserten Produkten. Durch den Einsatz von gegenüber dem Stand der Technik verbesserten Verdickungsmitteln würden entweder bei gleicher Dosierung Lacke mit verbesserten Streicheigenschaften erhalten werden oder aber man könnte die gleichen Streicheigenschaften durch eine geringere Dosierung erzielen, was zu wirtschaftlichen Vorteilen gegenüber den alten Systemen führen würde.

Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe bestand daher darin, neue Verdickungsmittel auf Polyurethanbasis für wässrige bzw. überwiegend wässrige Systeme zur Verfügung zu stellen, die eine verbesserte Wirksamkeit in high-shear-Bereich aufweisen.

Diese Aufgabe konnte mit der Bereitstellung der nachstehend näher beschriebenen erfindungsgemäßen hydrophil/hydrophoben wasserlöslichen oder -dispergierbaren Polyurethane gelöst werden. Erfindungswesentlich ist hierbei der gezielte Einbau
5 ausgewählter hydrophiler bzw. hydrophober Segmente durch Verwendung von speziellen Alkoholen bzw. speziellen Alkoholgemischen sowie der Einsatz von speziellen Polyethern als Reaktionspartner für die Isocyanatkomponente.

Gegenstand der Erfindung sind wasserlösliche oder wasserdispergierbare Polyurethane, erhalten in ein- oder mehrstufiger Umsetzung, unter Einhaltung eines
10 NCO/OH-Äquivalentverhältnisses von 0,5:1 bis 1,2:1, die Umsetzungsprodukte aus

A) einem Gemisch aus mindestens einem Polyetherpolyol a1) der mittleren Funktionalität ≥ 3 und mindestens einem urethangruppenhaltigen Polyetherpolyol a2) der mittleren Funktionalität ≥ 4 ,
15

B) mindestens einem Monoalkohol mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,

C) mindestens einem (cyclo)aliphatischen und/oder aromatischen Diisocyanat,
20

D) gegebenenfalls mindestens einem Monoisocyanat mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen und
25

E) gegebenenfalls mindestens einem Polyisocyanat einer mittleren Funktionalität >2 .
25 darstellen.

Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Polyurethane, dadurch gekennzeichnet, dass diese in ein- oder mehrstufiger Umsetzung unter Einhaltung eines NCO/OH-Äquivalentverhältnisses von 0,5:1 bis 1,2:1 aus
30

A) einem Gemisch aus mindestens einem Polyetherpolyol a1) der mittleren Funktionalität ≥ 3 und mindestens einem urethangruppenhaltigen Polyetherpolyol a2) der mittleren Funktionalität ≥ 4 ,

5

B) mindestens einem Monoalkohol mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,

C) mindestens einem (cyclo)aliphatischen und/oder aromatischen Diisocyanat,

10

D) gegebenenfalls mindestens einem Monoisocyanat mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen und

E) gegebenenfalls mindestens einem Polyisocyanat einer mittleren Funktionalität >2 .

15

hergestellt werden.

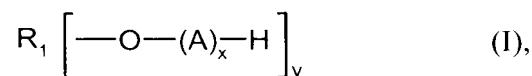
In einer erfindungsgemäßen Verfahrensvariante kann das urethangruppenhaltige Polyetherpolyol a2) durch teilweise Umsetzung des Polyetherpolyols a1) mit Polyisocyanaten einer mittleren Funktionalität ≥ 2 hergestellt werden.

20

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung dieser erfindungsgemäßen Polyurethane zur Verdickung wässriger Systeme.

25

Die Polyetherpolyolkomponente A besteht aus mindestens einem Gemisch aus einem Polyetherpolyol a1) der Formel (I)



30

wobei

R_1 für einen aliphatischen oder araliphatischen, gegebenenfalls Ethersauerstoffatome aufweisenden Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 36 Kohlenstoffatomen steht,

5

A für Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Reste mit der Maßgabe, dass mindestens 50 Mol-%, vorzugsweise 70 Mol-% und besonders bevorzugt 100 Mol-%, der Reste für Ethylenoxidreste stehen,

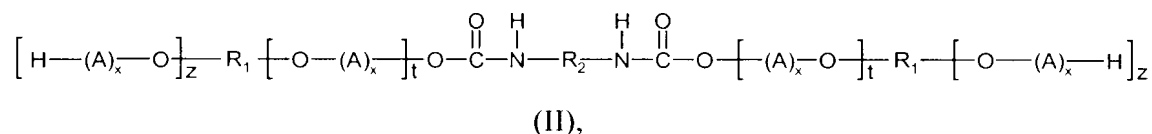
10

x für eine Zahl von 30 bis 250 steht und

y eine Zahl von 3 bis 18, bevorzugt 3 bis 6, bedeutet

und einen urethangruppenhaltigen Polyetherpolyol a2) der Formel (II)

15



wobei

20

R_1 für einen aliphatischen oder araliphatischen, gegebenenfalls Ethersauerstoffatome aufweisenden Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 36 Kohlenstoffatomen steht,

25

R_2 für einen aliphatischen, araliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen steht,

A für Ethylenoxid- und/oder Propylenoxid-Reste mit der Maßgabe, dass mindestens 50 Mol-%, vorzugsweise 70 Mol-% und besonders bevorzugt 100 Mol-%, der Reste für Ethylenoxidreste stehen,

30

x für eine Zahl von 30 bis 250 steht und

z eine Zahl von 2 bis 16, bevorzugt 2 oder 4 bedeutet und
für t gilt: $t = (y - z)$.

5

Die Monoalkoholkomponente B) besteht aus mindestens einem einwertigen Alkohol der Formel (III)



10

worin

R_3 für einen gegebenenfalls inerte Substituenten aufweisenden aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 18 bevorzugt 6 bis 12 Kohlenstoffatomen steht.

15

Die Komponente C) besteht aus mindestens einem Diisocyanat der allgemeinen Formel (IV)



20

worin

R_4 für einen gegebenenfalls inerte Substituenten aufweisenden aliphatischen, araliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen steht.

25

Die Komponente D) besteht aus mindestens einem Monoisocyanat der allgemeinen Formel (V)



30

worin

R_3 die bei Formel (III) genannte Bedeutung hat.

Die Komponente E) besteht aus mindestens einem aliphatischen, araliphatischen, cycloaliphatischen, heterocyclischen oder aromatischen Polyisocyanat mit einer Funktionalität von >2 .

Die Herstellung der dem Gemisch der Polyetheralkohole A) zugrundeliegenden Basispolyether a1) erfolgt in an sich bekannter Weise durch Alkoxylierung von entsprechenden mehrwertigen Alkoholen der Formel (VI)

10



wobei

15 R_1 und y die bei Formel (I) genannten Bedeutungen haben,

unter Verwendung von Ethylenoxid und gegebenenfalls Propylenoxid im Gemisch und/oder beliebiger Reihenfolge. Geeignete Starter sind beispielsweise Glycerin, Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Pentaerythrit, Di-Trimethylolpropan, Sorbit, Zucker usw. Bevorzugt werden Glycerin, Trimethylolpropan und Sorbit eingesetzt, besonders bevorzugt werden Glycerin und Sorbit eingesetzt.

Die Herstellung des Polyetheralkoholgemisches A), bestehend aus den Polyethern a1) und den urethangruppenhaltigen Polyethern a2), erfolgt durch teilweise Umsetzung der Polyether a1) mit mindestens einem organischen Isocyanat der Funktionalität ≥ 2 . Dabei können bis zu 50 Mol-%, vorzugsweise bis zu 20 Mol-% und besonders bevorzugt bis zu 10 Mol-% der Polyether a1) mit Isocyanaten umgesetzt werden. Die Umsetzung erfolgt in einem Temperaturbereich von 0 bis 180°C, vorzugsweise 20 bis 160°C und besonders bevorzugt 60 bis 120°C.

30

Beispiele für die Monoalkoholkomponenten B) sind aliphatische Alkohole wie z. B. 1-Butanol, 1-Pentanol, 1-Hexanol, 1-Heptanol, 1-Octanol, 2-Ethylhexanol, 1-Nonanol, 1-Decanol, 1-Dodecanol, Stearylalkohol usw. Bevorzugt sind Monalkohole mit 6 bis 16 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt sind Monoalkohole mit 8 bis 14 Kohlenstoffatomen.

Beispiele für Diisocyanate der Komponenten C) sind aliphatische Diisocyanate wie z. B. 1,4-Butandiisocyanat oder 1,6-Hexandiisocyanat; cycloaliphatische Diisocyanate wie z. B. 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat), 1,3- und 1,4-Cyclohexandiisocyanat, 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan usw. sowie aromatische Diisocyanate wie z. B. 2,4-Diisocyanatotoluol und 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan.

Beispiele für die Monoisocyanatkomponente D) sind aliphatische Monoisocyanate wie z. B. 1-Butylisocyanat, 1-Pentylisocyanat, 1-Hexylisocyanat, 1-Heptylisocyanat, 1-Octylisocyanat, 1-Nonylisocyanat, 1-Decylisocyanat, 1-Dodecylisocyanat, Stearylisocyanat usw. Bevorzugt sind Isocyanate mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt sind Monoisocyanate mit 10 bis 18 Kohlenstoffatomen.

Beispiele für die Polyisocyanatkomponente E) sind marktübliche Lackpolyisocyanate, das heißt vor allen die bekannten Urethangruppen, Uretdiongruppen, Allophanatgruppen und insbesondere Biuretgruppen, Isocyanuratgruppen und Iminooxadiazindiongruppen aufweisenden Modifizierungsprodukte von einfachen Diisocyanaten, wie z. B. 1,6-Diisocyanatohexan, 1-Isocyanatcyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat), 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, 1,4-Diisocyanatocyclohexan, 1-Methyl-2,4-diisocyanatocyclohexan und seine Gemische mit bis zu 35 Gew.-%, bezogen auf Gesamtgemisch, an 1-Methyl-2,6-diisocyanatocyclohexan; 2,4-Diisocyanatotoluol und seine Gemische mit bis zu 35 Gew.-%, bezogen auf Gesamtgemisch, an 2,6-Diisocyanatotoluol oder deren Gemische. Besonders bevorzugt werden die entsprechenden "Lackpolyisocyanate" mit aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen, freien Isocyanatgruppen einge-

setzt. Ein geeignetes Polyisocyanat, das nicht die oben aufgeführten Gruppierungen enthält, ist 4-Isocyanatomethyl-1,8-octandiisocyanat.

5 Zu den Urethangruppen aufweisenden "Lackpolyisocyanaten" gehören z. B. die Umsetzungsprodukte von 2,4- und gegebenenfalls 2,6-Diisocyanatotoluol oder 1-Methyl-2,4- und gegebenenfalls 1-Methyl-2,6-diisocyanatocyclohexan mit unterschüs-
sigen Mengen an Trimethylolpropan, bzw. dessen Gemischen mit einfachen Diolen, wie z. B. den isomeren Propan- oder Butandiolen. Die Herstellung derartiger Urethangruppen aufweisender Lackpolyisocyanate in praktisch monomerfreier Form ist
10 beispielsweise in der DE-PS 1 090 196 beschrieben.

Zu den Biuretgruppen aufweisenden Lackpolyisocyanaten, die bei der erfindungsgemäßen Verwendung besonders bevorzugt sind, gehören insbesondere jene auf Basis von 1,6-Diisocyanatohexan, deren Herstellung beispielsweise in EP-A 0 003 505,
15 DE-A 1 101 394, US-A 3 358 010 oder US-A 3 903 127 beschrieben ist.

Ebenfalls zu den besonders bevorzugten, Isocyanuratgruppen aufweisenden, Lackpolyisocyanaten gehören insbesondere die Trimerisate bzw. Mischtrimerisate der oben beispielhaft genannten Diisocyanate, wie z. B. die Isocyanuratgruppen aufwei-
20 sende Polyisocyanate auf Basis Diisocyanatotoluol gemäß GB-A 1 060 430, GB-A 1 506 373 oder GB-A 1 485 564, die Mischtrimerisate von Diisocyanatotoluol mit 1,6-Diisocyanatohexan, die beispielsweise gemäß DE-A 1 644 809 oder DE-A 3 144 672 zugänglich sind, und insbesondere die aliphatischen, die aliphatisch-cycloaliphatischen und die cycloaliphatischen Trimerisate bzw. Mischtrimerisate auf Basis
25 von 1,6-Diisocyanatohexan und/oder Isophorndiisocyanat, die beispielsweise gemäß US-A 4 324 879, US-A 4 288 586, DE-A 3 100 262, DE-A 3 100 263, DE-A 3 033 860 oder DE-A 3 144 672 erhältlich sind. Die bei der erfindungsgemäßen Verwendung zum Einsatz gelangenden Lackpolyisocyanate weisen im allgemeinen einen Isocyanatgehalt von 5 bis 25 Gew.-%, eine mittlere NCO-Funktionalität von 2,1 bis
30 5,0, vorzugsweise 2,8 bis 4,0 und einen Restgehalt an, zu ihrer Herstellung eingesetzten, monomeren Diisocyanaten von unter 2 Gew.-%, vorzugsweise unter

0,5 Gew.-% auf. Selbstverständlich können auch beliebige Gemische der beispielhaft genannten Lackpolyisocyanate zum Einsatz gelangen.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethane erfolgt ein- oder mehrstufig.
5 Unter einer einstufigen Reaktion ist hierbei die Umsetzung der Gesamtmenge der Komponente a1) mit der Gesamtmenge der Komponenten B), C), gegebenenfalls D) und gegebenenfalls E) zu verstehen. Dabei entsteht gemäß der gewählten Einsatzmenge der Komponente C) die Komponente A) in situ. Eine mehrstufige Reaktion besteht beispielsweise in der Umsetzung eines Teils der Komponenten a1) mit einem
10 Teil der Komponente C) und anschließende Umsetzung der entstandenen Komponente A) mit den Komponenten B), dem Rest der Komponente C) sowie gegebenenfalls den Komponenten D) und E). Eine mehrstufige Reaktion kann auch bzw. zusätzlich aus einer separaten Umsetzung eines Teils oder der Gesamtmenge der Monoalkoholkomponenten B) mit einem molaren Überschuss an Diisocyanatkomponenten
15 C) und anschließende Umsetzung des dabei resultierenden NCO-Prepolymeren mit der zuvor hergestellten Komponente A) und gegebenenfalls den Komponenten D) und E) bestehen. Die Reihenfolge der Umsetzungen ist hierbei weitgehend ohne Bedeutung, es muss durch die Auswahl der Einzelmengen der Komponenten A bis C) und gegebenenfalls D) und E) nur gewährleistet sein, dass die Komponente A) gemäß der gemachten Definition entstehen kann.
20

Bei den auf diese Weise hergestellten erfindungsgemäßen Polyurethanen handelt es sich im allgemeinen um farblose bis gelbliche Wachse bzw. hochviskose Polymere mit Erweichungspunkten bzw. -bereichen innerhalb des Temperaturbereichs von 10
25 bis 80°C. Für den späteren Einsatz ist es oftmals vorteilhaft, die erfindungsgemäßen Polyurethane mit Zusätzen, wie z. B. Formulierungsmitteln, Lösungsmitteln, Wasser, Emulgatoren oder Stabilisatoren zu flüssigen Formulierungen zu vermischen.

Die erfindungsgemäßen Polyurethane eignen sich zur Verdickung von wässrigen
30 bzw. überwiegend wässrigen Systemen wie Farben-, Leder- und Papierhilfsmittel, Zubereitungen für die Erdölförderung, Zubereitungen von Waschmitteln, Klebstof-

fen, Wachsen für Polituren, Formulierungen für pharmazeutische und veterinäre Zwecke, Pflanzenschutzzubereitungen, kosmetische Artikel usw. Auch das Wasser selbst kann mit den erfindungsgemäßen Polyurethanverdickern angedickt werden, um dann gegebenenfalls mit weiteren Zusätzen versetzt zu werden oder selbst zu

5 wässrigen Zubereitungen zugesetzt zu werden. Die erfindungsgemäßen Verdicker können auch in Gemischen mit anderen Verdickungsmitteln eingesetzt werden wie z. B. solchen auf Basis von Polyacrylaten, Cellulosederivaten oder anorganischen Verdickungsmitteln.

10 Beispiele für wässrige Systeme, die erfindungsgemäß verdickt werden können, sind wässrige Polyacrylatdispersionen, wässrige Dispersionen von Mischpolymerisaten olefinisch ungesättigter Monomerer, wässrige Polyvinylacetatdispersionen, wässrige Polyurethandispersionen, wässrige Polyesterdispersionen und insbesondere ge-

15 artiger Dispersionen oder Mischungen derartiger Dispersionen.

Die erfindungsgemäßen Verdickungsmittel können selbstverständlich in Substanz, vorzugsweise als Granulat oder gegebenenfalls Pulver, eingesetzt werden. Bevor-

20 zugte Verwendung finden jedoch flüssige Formulierungen, die neben den erfindungsgemäßen Polyurethanen Wasser, Lösungsmittel wie Butyldiglykol, Isopropanol, Methoxypropylacetat, Ethylen- und/oder Propylenglykol, nichtionische Emulgatoren, Tenside und/oder gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe enthalten, weil dadurch die

Einarbeitung der erfindungsgemäßen Verdickungsmittel in wässrige bzw. über-

25 wiegend wässrige Systeme wesentlich erleichtert wird.

Die gebrauchsfertigen Zubereitungen der erfindungsgemäßen Verdickungsmittel stellen besonders bevorzugt wässrige Lösungen oder Dispersionen mit einem Fest-

stoffgehalt von 10 bis 80, vorzugsweise 30 bis 60 und besonders bevorzugt 40 bis 50 Gew.-% dar.

30

Die Menge an erfindungsgemäßen Verdickungsmitteln, die den wässrigen bzw. überwiegend wässrigen Systemen zum Erreichen der gewünschten Verdickung zugesetzt wird, hängt vom jeweiligen Verwendungszweck ab und kann vom Fachmann in wenigen Versuchen ermittelt werden. In der Regel werden 0,05 bis 10 Gew.-%, be-
5 vorzuzug 0,1 bis 4 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,1 bis 2 Gew.-% des erfindungsgemäßen Verdickungsmittels eingesetzt, wobei sich diese Prozentangaben auf den Feststoff des Verdickungsmittels einerseits und den Feststoffgehalt des zu verdickenden wässrigen Systems andererseits beziehen.

10 Die Beurteilung der Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Verdickungsmittel kann nach bekannten Methoden erfolgen, z. B. im Haake-Rotationsviskosimeter, im Stormer- oder Brookfield-Viskosimeter oder im ICI-Viskosimeter.

15

Beispiele**Eingesetzte Rohstoffe**5 **Polyether a₁:**

I Polyether auf Basis Glycerin und einem Gemisch aus Ethylenoxid und Propylenoxid (Verhältnis 75:25) und einer OH-Zahl von ca. 18 mg KOH/g

10 II Polyether auf Basis Sorbit und einem Gemisch aus Ethylenoxid und Propylenoxid (Verhältnis 93,2 : 6,8) und einer OH-Zahl von ca. 18 mg KOH/g

DBTL: Dibutylzinndilaurat

Herstellung der erfindungsgemäßen Polyurethane

15

Beispiel 1**Eintopfreaktion**

20 915 g (0,3 Mol OH-Gruppen) Polyether I wurden unter Stickstoff in einem 2-l-Glas-
kolben eingewogen und bei 1 mbar/125°C innerhalb von 5 Stunden von Spuren Was-
ser befreit. Nach Abkühlen auf 80°C wurden 14,26 g 1-Octanol (0,11 Mol OH-Grup-
pen) und 22,1 g 1-Decanol (0,14 Mol OH-Gruppen) zugegeben und 15 Minuten ge-
rührt. Danach wurden bei 80°C 55,5 g Isophorondiisocyanat (0,50 Mol Isocyanatgrup-
pen) und 0,09 g DBTL zugegeben und anschließend bei 80°C so lange gerührt, bis IR-
spektroskopisch keine Isocyanatbande mehr nachzuweisen war. Es resultierte ein
25 hochviskoses, schwach gelblich gefärbtes Polyurethanharz.

Beispiel 2

Zweistufenverfahren

915 g (0,3 Mol OH-Gruppen) Polyether I wurden unter Stickstoff in einem 2-l-Glas-
5 kolben eingewogen und bei 1 mbar/125°C innerhalb von 5 Stunden von Spuren Was-
ser befreit. Nach Abkühlen auf 120°C wurden 1,11 g Isophorondiisocyanat zugege-
ben (0,01 Mol Isocyanatgruppen) und so lange bei 120°C gerührt bis IR-spektrosko-
pisch keine Isocyanatbande mehr nachzuweisen war. Nach Abkühlen auf 80°C wur-
den 14,26 g 1-Octanol (0,11 Mol OH-Gruppen) und 22,1 g 1-Decanol (0,14 Mol OH-
10 Gruppen) zugegeben und 15 Minuten gerührt. Danach wurden bei 80°C 54,39 g
Isophorondiisocyanat (0,49 Mol Isocyanatgruppen) und 0,09 g DBTL zugegeben und
anschließend bei 80°C so lange gerührt, bis IR-spektroskopisch keine Isocyanatbande
mehr nachzuweisen war. Es resultierte ein hochviskoses, schwach gelblich gefärbtes
Polyurethanharz.

15

Analog Beispiel 1 wurden die in der folgenden Tabelle 1 aufgelisteten Polyurethan-
verdicker hergestellt und nach beendeter Reaktion zu 60 %igen Lösungen in Wasser,
1) Levalin FD[®] und 1) Emulgator WN[®] (Verhältnis 3 : 2 : 1) aufgelöst. Im Falle der
Verwendung von Monoisocyanaten wird der eingesetzte Polyether zuerst vollständig
20 mit dem Monoisocyanat umgesetzt, danach erfolgt erst die Reaktion mit den Alko-
holen und dem Diisocyanat.

Analog Beispiel 2 wurden die in der folgenden Tabelle 2 aufgelisteten Polyurethan-
verdicker hergestellt und nach beendeter Reaktion zu 60 %igen Lösungen in Wasser,
25 1) Levalin FD[®] und 1) Emulgator WN[®] (Verhältnis 3 : 2 : 1) aufgelöst.

Die angegebenen Vale geben nicht die tatsächlich eingesetzten Val-Mengen wider,
sondern geben das Val-Verhältnis der eingesetzten Reaktionspartner an.

30 1) Handelsprodukte der Bayer AG

Tabelle 1: Polyurethanverdicker gemäß Beispiel 1

Bei- spiel	Polyether (Val)	Diisocyanat (Val)	Monoisocyanat (Val)	Monoalkohol (Val)	Kataly- sator
3	I (3,0)	IPDI (5,0)	-	1-Dodecanol (2,5)	
4	I (3,0)	IPDI (5,0)	-	1-Decanol (2,5)	DBTL
5	I (3,0)	IPDI (5,0)	-	1-Dodecanol (0,5) 1-Decanol (2,0)	DBTL
6	I (3,0)	IPDI (5,0)	-	1-Decanol (1,67) 2-Ethylhexanol (0,83)	DBTL
7	I (3,0)	IPDI (5,0)	-	1-Decanol (1,25) 1-Octanol (1,25)	DBTL
8	I (3,0)	IPDI (5,0)	-	1-Octanol (2,5)	DBTL
9	I (3,0)	IPDI (2,5)	Stearylisocyanat (1,25)	1-Decanol (0,7) 1-Octanol (0,55)	DBTL
10	II (6,0)	IPDI (3,5)	Stearylisocyanat (2,0)	1-Dodecanol (2,0)	DBTL
11	II (6,0)	IPDI (2,0)	Dodecylisocyanat (3,0)	1-Octanol (1,0)	DBTL
12	II (6,0)	IPDI (2,0)	Dodecylisocyanat (4,0)	1-Decanol (1,0)	DBTL
13	II (6,0)	IPDI (3,0)	Dodecylisocyanat (3,0)	1-Dodecanol (2,0)	DBTL

Tabelle 2: Polyurethanverdicker gemäß Beispiel 2

Beispiel	Polyether (Val)	Diisocyanat (Val 1 / Val 2)	Monoalkohol (Val)	Katalysator
14	I (2,9)	IPDI (0,1 / 4,9)	1-Decanol (1,4) 1-Octanol (1,1)	DBTL
15	I (2,9)	IPDI (0,3 / 5,0)	1-Decanol (1,4) 1-Octanol (1,1)	DBTL
16	I (2,9)	IPDI (0,1 / 5,25)	1-Decanol (1,4) 1-Octanol (1,1)	DBTL
17	I (2,9)	IPDI (0,3 / 5,25)	1-Decanol (1,4) 1-Octanol (1,1)	DBTL
18	I (3,0)	IPDI (0,1 / 5,0)	1-Decanol (1,4) 1-Octanol (1,1)	DBTL
19	I (2,9)	IPDI (0,5 / 5,15)	1-Decanol (1,4) 1-Octanol (1,1)	DBTL
20	I (2,9)	IPDI (0,65 / 5,0)	1-Decanol (1,4) 1-Octanol (1,1)	DBTL

Vergleichsbeispiel 1**1) Herstellung eines Prepolymeren aus Isophorondiisocyanat und 1-Dodecanol**

1110 g Isophorondiisocyanat (10 Val) wurden in einem 2-l-Dreihalskolben mit Rührer, Rückflusskühler und Tropftrichter unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt und un-

ter Rühren auf 100°C erhitzt. Dann wurden innerhalb von 60 Minuten 186 g (1 Val) 1-Dodecanol zugetropft. Anschließend wurde noch 2 Stunden bei 100°C gerührt. Danach wurde das resultierende Produkt einer Dünnschichtdestillation unterzogen (170°C, 0,25 mbar) und dabei das überschüssige Isophorondiisocyanat vollständig entfernt. Es resultierte ein farbloses viskoses Harz mit einem Isocyanatgehalt von 10,8 %.

2. Herstellung eines Polyurethanverdickers mit Hilfe eines Prepolymers

Beispiel 3 wurde nachgestellt, jedoch wurde der Polyether I statt mit IPDI/Dodecanol mit dem oben beschriebenen Prepolymeren umgesetzt. Es resultierte ein schwach gelb gefärbtes Harz, das 60 %ig in Wasser, Levalin FD[®], Emulgator WN[®] (3 : 2 : 1) gelöst wurde.

10 Anwendungsbeispiele

Die nachfolgenden Beispiele zeigen, dass mit den erfindungsgemäßen Verdickungsmitteln Dispersionsfarben erhalten werden können, die verbesserte Streicheigenschaften ("Streichbremse") zeigen.

15

Herstellung der Anstrichfarbe und Prüfung der Streicheigenschaften

In einer 1000-ml-Flasche werden mit 100 Glasperlen (Ø 3 mm) folgende Bestandteile im Skandex 30 Min. dispergiert:

20

	AMP (Aminopropanol) ¹⁾	1,25 g
	Borchigen ND (25 %ig in H ₂ O) ²⁾	6,8 g
	Entschäumer Neocryl AP 2860 (20 %ig) ³⁾	1,6 g
	Verdicker (50 %ig)	10,0 g
5	TiO ₂ RHD-2 (Fa. Tioxide)	112,5 g
	Methoxybutanol	8,5 g
	Propylenglykol	8,5 g
	Butyldiglykol	8,5 g
	H ₂ O	22,35 g
10	Danach wird nach Zugabe von	
	H ₂ O	50,0 g
	Neocryl XK 62 (42 %ig) ⁴⁾	<u>270,0 g</u>
		500,0 g
15	weitere 30 Min. dispergiert. Die Farbe wird von den Glasperlen befreit und nach einer Reifezeit von ca. 12 Std. mit einem Pinsel auf Kunststoffolie (Linetta-Folie) aufgestrichen. Die Qualität des Aufstriches (Streicheigenschaften) werden mit einer Skala von I (sehr gut) bis X (sehr schlecht) beurteilt ("Streichbremse" in Tabellen 3 bis 5).	
20	¹⁾ (2-Amino-2-methylpropanol-1, 90 %ig in Wasser), Angus Chemie GmbH, Essen ²⁾ Netzmittel, Borchers GmbH, Monheim ³⁾ Entschäumer, ICI Resins, Runcorn, England ⁴⁾ anionische Dispersion auf Basis Acrylat/Styrol, ICI Resins	
25	Die Viskositätsmessungen wurden im low-shear-Bereich bei 10,3 s ⁻¹ mit Haake-Viskosimeter VT 500 (Messkörper SV DIN), im high-shear-Bereich bei 10000 s ⁻¹ mit dem Viskosimeter Physika Rheolab MC1 gemessen.	

Tabelle 3: Anwendungstechnische Prüfung der Produkte aus Tabelle 1

Beispiel Nr.	Viskosität (mPa·s) bei s ⁻¹		Streicheigenschaften
	10,3	10000	
3	7300	170	IV – V
	16500 ^{a)}	200	V
4	2500	280	III
5	3900	170	V
6	1500	240	III
7	1600	260	III
8	400	160	III – IV
9	8500	200	IV
10	28000	150	VI
11	5800	170	V
12	6300	190	IV
13	27600	160	VI
Als Vergleich:			
Bermodol [®] 2110 ^{b)}	450	110	VII
Acrysol [®] 2020 ^{c)}	350	100	VII
Vergleichsbeispiel 1	9200	130	VII

^{a)} Dosierung 1,0 % bez. auf Lack

^{b)} AKZO

^{c)} Rohm & Haas Co.

Tabelle 4: Anwendungstechnische Prüfung der Produkte aus Tabelle 2

Verdicker aus Beispiel Nr.	Viskosität (mPa·s) bei s ⁻¹		Streicheigenschaften
	10,3	10000	
14	950	220	III
15	1500	200	III
16	1500	300	III
17	1700	300	III
18	900	240	III – IV
19	2100	260	III – IV
20	2500	280	III – IV
Als Vergleich:			
Bermodol [®] 2110	450	110	VII
Acrysol [®] 2020	350	100	VII
Vergleichsbeispiel 1	9200	130	VII

Tabelle 5 zeigt den Einsatz der erfindungsgemäßen Verdickungsmittel in Kombination mit Cellulosederivaten (Walocel[®] XM 20000 PV; Borchers GmbH, Monheim).

Tabelle 5: Anwendungstechnische Prüfung

Produkt aus Beispiel Nr.	Verhältnis PUR-Verdicker/Cellulose (Gew.-%, bez. auf Lack)	Viskosität (mPa·s) bei s ⁻¹		Streicheigen- schaften
		10,3	10000	
16	0,25 : 0,25	3100	120	VI
16	0,25 : 0,40	7100	150	V
16	0,80 : 0,40	7400	210	IV
6	0,50 : 0,40	8300	200	IV
7	0,50 : 0,40	7500	190	IV
Als Vergleich				
Bermodol [®] 2110	0,50 : 0,40	7200	150	VI

Fazit

Aus den Prüfergebnissen der Tabellen 3 bis 5 geht deutlich hervor, dass die erfindungsgemäßen Polyurethanverdicker im high-shear-Bereich stets und im low-shear-Bereich meist eine bessere Verdickungswirkung aufweisen als die Vergleichsprodukte. Die Streicheigenschaften der Lacke mit den erfindungsgemäßen Polyurethanverdickern sind durchweg besser als die Streicheigenschaften der Lacke mit den Vergleichsprodukten.

Patentansprüche

1. Wasserlösliche oder wasserdispergierbare Polyurethane, erhalten in ein- oder mehrstufiger Umsetzung, unter Einhaltung eines NCO/OH-Äquivalentverhältnisses von 0,5 : 1 bis 1,2 : 1 als Umsetzungsprodukte aus
- 5
- A) einem Gemisch aus mindestens einem Polyetherpolyol a1) der mittleren Funktionalität ≥ 3 und mindestens einem urethangruppenhaltigen Polyetherpolyol a2) der mittleren Funktionalität ≥ 4 ,
- 10
- B) mindestens einem Monoalkohol mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,
- C) mindestens einem (cyclo)aliphatischen und/oder aromatischen Diisocyanat,
- D) gegebenenfalls mindestens einem Monoisocyanat mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen und
- 15
- E) gegebenenfalls mindestens einem Polyisocyanat einer mittleren Funktionalität > 2
- darstellen.
- 20
2. Polyurethane gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyetherpolyol a1) eine mittlere Funktionalität von 3 hat.
3. Polyurethane gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyetherpolyol a1) eine mittlere Funktionalität von 4 bis 6 hat.
- 25
4. Polyurethane gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Monoalkohol B) 8 bis 18 Kohlenstoffatome hat.
5. Polyurethane gemäß den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Diisocyanat C) ein (cyclo)aliphatisches Diisocyanat ist.
- 30

6. Polyurethane gemäß den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Monoisocyanat D) 8 bis 14 Kohlenstoffatome hat.
- 5 7. Verfahren zur Herstellung der wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren Polyurethane gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass diese in ein- oder mehrstufiger Umsetzung unter Einhaltung eines NCO/OH-Äquivalentverhältnisses von 0,5:1 bis 1,2:1 aus
- 10 A) einem Gemisch aus mindestens einem Polyetherpolyol a1) der mittleren Funktionalität ≥ 3 und mindestens einem urethangruppenhaltigen Polyetherpolyol a2) der mittleren Funktionalität ≥ 4 ,
- B) mindestens einem Monoalkohol mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen,
- 15 C) mindestens einem (cyclo)aliphatischen und/oder aromatischen Diisocyanat,
- D) gegebenenfalls mindestens einem Monoisocyanat mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen und
- 20 E) gegebenenfalls mindestens einem Polyisocyanat einer mittleren Funktionalität >2 .
- hergestellt werden.
- 25 8. Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das urethangruppenhaltige Polyetherpolyol a2) durch teilweise Umsetzung des Polyetherpolyols a1) mit einem Diisocyanat hergestellt wird.
- 30

9. Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das urethangruppenhaltige Polyetherpolyol a2) durch teilweise Umsetzung des Polyetherpolyols a1) mit Polyisocyanaten einer mittleren Funktionalität ≥ 2 hergestellt wird.

5

10. Verwendung der Polyurethane gemäß Anspruch 1, zur Einstellung der Fließeigenschaften von wässrigen Lacksystemen, Klebstoffen und anderen wässrigen Formulierungen.

Neue Polyurethane und ihre Verwendung zur Verdickung wässriger Systeme

Z u s a m m e n f a s s u n g

Die Erfindung betrifft neue, als Verdickungsmittel für wässrige Systeme geeignete hydrophil/ hydrophobe wasserlösliche oder wasserdispergierbare Polyurethane, die sich durch eine besonders effiziente Verdickungswirkung im high-shear-Bereich auszeichnen, sowie ihre Verwendung zur Verdickung wässriger Systeme